

? t sl/3,ab/all

1/3,AB/1 (Item 1 from file: 351) Links

Derwent WPI

(c) 2007 The Thomson Corporation. All rights reserved.

0003481145

WPI Acc no: 1985-256099/

XRAM Acc no: C1985-111108

**New asymmetric cyclic phosphonite cpds. - useful as chelating ligands, plastics stabilisers, fungicides, biocides and intermediates**

Patent Assignee: SOC NAT ELF AQUITAINE (ERAP)

Inventor: JUGE S; LEGRAS Y

Patent Family: 13 patents, 10 countries

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
BE 902124	A	19851004	BE 902124	A	19850404	198542	B
DE 3512781	A	19851017	DE 3512781	A	19810410	198543	E
GB 2158441	A	19851113	GB 19858730	A	19850403	198546	E
FR 2562543	A	19851011	FR 19845622	A	19840410	198547	E
NL 198501030	A	19851101				198548	E
JP 60228492	A	19851113	JP 198574524	A	19850410	198601	E
CH 665644	A	19880531				198824	E
GB 2158441	B	19880810				198832	E
CA 1258266	A	19890808				198938	E
US 4952740	A	19900828	US 1989407702	A	19890912	199037	E
IT 1201414	B	19890202				199120	E
JP 1994062649	B2	19940817	JP 198574524	A	19850410	199431	E
DE 3512781	C2	19950727	DE 3512781	A	19850410	199534	E

Priority Applications (no., kind, date): FR 19845622 A 19840410

#### Patent Details

Patent Number	Kind	Lan	Pgs	Draw	Filing Notes
BE 902124	A	FR	23	0	
CH 665644	A	DE			
CA 1258266	A	EN			
JP 1994062649	B2	JA	9		Based on OPI patent
DE 3512781	C2	DE	13	0	JP 60228492

#### Alerting Abstract BE A

Cyclic phosphonites of formula (I) are new. Z=O, S or NH; R, R1 and R2=H, alkyl, alkenyl, cycloalkyl or aryl; Y=bond, aliphatic chain, or aliphatic or aromatic ring; Q=C'R1R2, an aliphatic or aromatic ring, a metallocene or a gp. contg. Om, S or N; teh molecule has a phane of asymmetry, perpendicular to the plane of the paper and passing through R, P and Y and the mol. wt. ratio (M1/M2) of the part of the molecule on one side of this plane to that on the other side in at least 3 (or not over 0.33). USE/ADVANTAGE - (I) are lignads for transition metals so are useful (1) as selective metal extractants and (2) in prodn. of complex catalysts for asymmetric synthesis. (I) are also stabilisers and fire-retardants for plastics; fungicides and (when QY is the residue of an antibiotic) biocides of improved properties. Noble metal complexes of (I) have antiviral and antitumour activities, (I) are also intermediates for other P-cpds. esp. phosphinates; phosphine oxides or phosphinamides. (I) iave higher M1/M2 ratio than known cpds. and can be prepd. in high yield and with excellent diastereomeric purity from optically pure but readily available starting materials.

#### Equivalent Alerting Abstract US A

Cyclic phosphonite of formula (I) of 5-11 ring elements is new. In (I), R is 1-6C-

alkyl, 5-6C cycloalkyl, Ph, R1 is H, 1-6C alkyl, 5-6C cycloalkyl, NO<sub>2</sub>-Ph, R2 is H, 1-6C alkyl, 5-6C cycloalkyl, allyl, Ph; R3 and R4 are each H, 1-6C alkyl, Ph; Y is bond, -NHC(O)CH<sub>3</sub>, -NHC(O)CHCl<sub>2</sub>, substd. CH<sub>2</sub>, dimethylboranyl, or a cyclopentene deriv.. Assymetry of molecule w.r.t. plane through R, P and Y has M.W. on each side in ratios 3+ or below 1/3 (3 to 10 or 0.1 to 1/3).

Esp. cpds. include 5-dichloroacetamido-4- (4-nitrophenyl-) 2-phenyl-1,3, 2-dioxaphosphorinane (2R,4R,5R).

(I) may be prepd. e.g. by reacting a dihalogeno phosphine with cpds. having 2 active H atoms in presence of hydracid acceptor.

USE - In prodn. of phosphinates and phosphine oxides. (10pp)

Original Publication Data by Authority

Original Abstracts:

New cyclic phosphonites, in which one of the oxygen atoms of the ring can be replaced by an atom of sulphur or nitrogen; the molecule has an asymmetry due to at least two carbon atoms, one or more nitrogen and/or oxygen atoms or several of these elements together. Preparation of these phosphonites by the reaction of a dihalogeno-phosphine with a compound having two active H atoms, in the presence of a hydracid acceptor. Application of the new phosphonites to the production of the corresponding phosphinates and phosphine oxides.

Basic Derwent Week: 198542

⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3512781 A1

⑲ Aktenzeichen: P 35 12 781.3  
⑳ Anmeldetag: 10. 4. 85  
㉑ Offenlegungstag: 17. 10. 85

⑤ Int. Cl. 4:  
C07 F 9/48  
C 07 F 9/32  
C 07 F 9/53

DE 3512781 A1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③④  
10.04.84 FR 84 05622

⑦① Anmelder:  
Société Nationale Elf Aquitaine, Courbevoie, FR

⑦④ Vertreter:  
Abitz, W., Dipl.-Ing.Dr.-Ing.; Morf, D., Dr.;  
Gritschneider, M., Dipl.-Phys.; Frhr. von  
Wittgenstein, A., Dipl.-Chem. Dr.phil.nat., Pat.-Anw.,  
8000 München

⑦② Erfinder:  
Juge, Sylvain, Puteaux, FR; Legras, Yvonne, Paris,  
FR

⑤④ Cyclische Phosphonite, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung

Beschrieben werden neue cyclische Phosphonite, in denen eines der Ringsauerstoffatome durch ein Schwefel- oder Stickstoffatom ersetzt sein kann; ihr Molekül ist asymmetrisch, bezogen auf mindestens zwei Kohlenstoffatome, auf ein oder mehrere Stickstoff- und/oder Sauerstoffatome, oder auch auf beliebige dieser Elemente gleichzeitig. Beschrieben wird auch die Herstellung der Phosphonite durch Reaktion eines Dihalogenphosphins mit einer Verbindung mit zwei aktiven Wasserstoffen in Anwesenheit eines Protonensäureacceptors. Beschrieben wird auch die Verwendung der Phosphonite zur Herstellung von entsprechenden Phosphinaten und Phosphinoxiden.

DE 3512781 A1

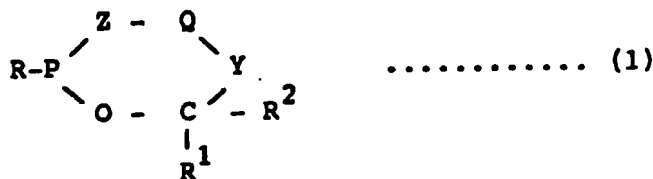
SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE

F-92400 Courbevoie, Frankreich

Cyclische Phosphonite, Verfahren zu deren Herstellung und  
ihre Verwendung

Patentansprüche

1. Cyclischer Phosphonit der Formel



worin Z die Bedeutung von O, S oder NH hat; R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>, die gleich oder verschieden sein können, H, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl oder Aryl sind; Y eine einfache Bindung, eine aliphatische Kette oder ein aliphatischer oder arylischer Zyklus ist; Q eine Gruppe  $\begin{array}{c} \text{C} - \text{R}^1 \\ | \\ \text{R}^2 \end{array}$ , ein aliphatischer oder arylischer Zyklus, ein Metallocen oder eine Gruppe, die ein O, S oder N enthält, darstellt und das Molekül unsymmetrisch bezogen auf eine zur Ebene der Formel, die durch R, P und Y verläuft, senkrechte

- 1 Ebene ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis  
zwischen dem Molekulargewicht  $M_1$  des Teils des Moleküls,  
der auf einer Seite der Ebene liegt, und dem Molekular-  
gewicht  $M_2$  des Teils des Moleküls, der auf der anderen  
5 Seite der Ebene liegt, mindestens drei oder nicht über  
1/3 beträgt.
2. Phosphonit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
 $M_1/M_2$  bei 3 bis 10 oder 1/10 bis 1/3 liegt.
- 10 3. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß  
 $R_1$  und/oder  $R_2$  Substituenten, insbesondere Halogene,  
Nitro, Nitrile, Amido, Ester, Ether, Acetal oder Lacton,  
aufweisen.
- 15 4. Verbindung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeich-  
net, daß  $R_1$  und/oder  $R_2$  Alkyle oder Alkenyle sind, deren  
Kohlenstoffatomanzahl 1 bis 18 beträgt.
- 20 5. Verbindung nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch  
gekennzeichnet, daß das H des NH, das Z bildet, durch  
einen aliphatischen oder arylischen Rest und/oder durch  
ein Halogen, Nitro, Nitril, Amido, Ester, Ether oder  
Lacton, ersetzt ist.
- 25 6. Verbindung nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch  
gekennzeichnet, daß das Y eine Gruppe oder eine Kette  
ist, die im phosphorhaltigen Zyklus 2 bis 5 Elemente  
enthält, wodurch der Zyklus insgesamt 6 bis 9 Elemente  
30 (bzw. Glieder) umfaßt.
7. Verbindung nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch  
gekennzeichnet, daß Q eine Gruppe  $-C=O$ ,  $-C=S$  oder  $-C=NR^5$   
ist, wobei  $R^5$  H oder ein Rest des gleichen Typs wie  
35  $R^1$  oder  $R^2$  sein kann.

- 1 8. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$  H ist,  $R^2$  para Nitrophenyl ist, Y  $\text{-}\overset{\overset{|}{\text{O}}}{\text{CH-NHCC}}\text{HCl}_2$  ist und Q ein  $\text{-CH}_2\text{-}$  ist.
- 5 9. Verbindung nach Anspruch 8, nämlich (-)5-Dichloracetamido-4-(4-nitrophenyl)-2-phenyl-1,3,2(2R,4R,5R)-dioxaphosphorinan.
- 10 10. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$  und  $R^2$  H sind, Q  $\text{CH}_2$  ist und Y ein Cyclopentylen oder Cyclohexylen ist, insbesondere die Verbindung 5,8-Dimethylmethano-5-methyl-2-phenyl-1,3,2-(5R,8S)-dioxaphosphan.
- 15 11. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Dihalogenphosphin auf ein Diol, Alkohol-phenol, Alkohol-thiol, Alkohol-enol, Alkohol-säure oder einen Aminoalkohol in Anwesenheit einer Base, insbesondere eines tertiärenamins, einwirken läßt.
- 20 12. Verwendung einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung eines Phosphinats, in dem eines der Sauerstoffatome, die an das P-Atom gebunden sind, ersetzt sein kann durch ein S oder ein N, wobei diese Verbindung mit einem Halogenalkyl oder einem Halogenaryl umgesetzt wird.
- 25 13. Verwendung einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung eines Phosphinoxids, in dem eines der Sauerstoffatome, die an das P-Atom gebunden sind, ersetzt sein kann durch ein S oder N, wobei die nach Anspruch 12 erhaltene Verbindung mit einem Organometallhalogenid, insbesondere einem Organomagnesiumhalogenid, umgesetzt wird.
- 30 35

10485

3512781

-4-

4798 B.288

1 Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen neuen Typ zyklischer Phosphonite und ihre Oxide; sie betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sowie verschiedene Anwendungen davon. Insbesondere ermöglicht die Erfindung die Erzielung verschiedener optisch aktiver Verbindungen ausgehend von einfachen und leicht erhältlichen Ausgangsmaterialien mit guten Ausbeuten und hoher optischer Reinheit.

10

Die Brauchbarkeit organischer Phosphor enthaltender Verbindungen und insbesondere solcher Verbindungen, die optisch aktiv sind, ist gegenwärtig geläufig. Es ist bekannt, daß zahlreiche Naturprodukte und synthetische Produkte gegenwärtig durch asymmetrische Synthese hergestellt werden können, die durch ein Übergangsmetall katalysiert werden und insbesondere mit Katalysatoren, die optisch aktive Organophosphorliganden enthalten. Man stellt so Substanzen her, die in der Landwirtschaft, für die Ernährung, in der Pharmazie oder der Duftstoffindustrie interessant sind. Die Herstellung des L-Dopa, das therapeutisch brauchbar ist, insbesondere zur Behandlung der Parkinson-Erkrankung, ist ein Beispiel hierfür. Die Entwicklung der Untersuchung derartiger Synthesen ist begrenzt durch die Schwierigkeit der Herstellung von optisch aktiven Organophosphorliganden, die sehr häufig in den asymmetrischen Katalysatoren verwendet werden.

Brauchbare Organophosphorverbindungen sind insbesondere Phosphinate, von denen ausgehend man Phosphinamide, Phosphine, Phosphinoxide, Phosphoniumverbindungen, Phosphinimide und andere gewünschte Derivate, erhalten kann. Es ist daher wichtig, Phosphinate in wirtschaftlicher Weise herzustellen; jedoch weisen die bisher verwendeten Methoden Nachteile auf, da sie kostspielige Ausgangsmaterialien und/oder eine zu große Anzahl von Verfahrensstufen erfordern. Dies trifft auf das Verfahren unter Verwendung von Menthylphosphinat zu, das von einem 1,3,2-Oxazaphosphol ausgeht und

10. 14. 88

3512781

-5-

4798 B.288

- 1 die Verwendung einer organometallischen Reaktionskomponente erfordert. Ein Fortschritt wurde durch die Anmelderin der vorliegenden Anmeldung erzielt durch Verwendung von 1,3,2-Oxazaphospholidinen unter Bildung von Phosphinzwischenprodukten, jedoch erfordert die Herstellung des Phosphinats noch drei Stufen, wobei eingerechnet wird, daß von dem Diaminophosphin ausgegangen wird, das zur Herstellung des Oxazaphospholidins dient.
- 10 In der letzten Zeit wurden Phosphinate erhalten durch Einwirkung von Alkylhalogeniden auf cyclisches 1-Methyltrimethylen-phenylphosphonit, durch regio-selektive Öffnung des Phosphonitringes. Jedoch läßt die Ausbeute dieser Verfahrensweise noch zu wünschen übrig und der Phosphonitring selbst wird ausgehend von dem Dichlorphenylphosphin nur mit einer Ausbeute von 62 % erhalten. Es läßt sich andererseits feststellen, daß, wenn man zu verschiedenen optisch aktiven Derivaten gelangen will, die Produkte durch Chromatographie gereinigt werden müssen.
- 20 Die vorliegende Erfindung ermöglicht die Durchführung der vorstehend erwähnten regio-selektiven bzw. stellungs-selektiven Öffnung in perfekter Weise, insbesondere mit verbesserten Ausbeuten und erhöhten optischen Reinheiten.
- 25 In erster Linie betrifft die Erfindung die Verwendung neuer cyclischer Phosphonite, in denen eines der Sauerstoffatome des Ringes ersetzt sein kann durch ein Schwefel- oder Stickstoffatom, wobei das Molekül dieser Verbindungen asymmetrisch, bezogen auf mindestens zwei Kohlenstoffatome, auf ein oder mehrere Stickstoff- und/oder Sauerstoffatome oder auch auf beliebige dieser Elemente gleichzeitig, ist. Somit weist das Ausgangsmaterial, das der regio-selektiven Öffnung des Ringes unterworfen wird, eine ausgeprägtere
- 30 Asymmetrie auf, als die bisher beschriebenen Phosphonite.
- 35

Die erfindungsgemäßen neuen Verbindungen können durch die nachstehende allgemeine Formel (1) dargestellt werden:

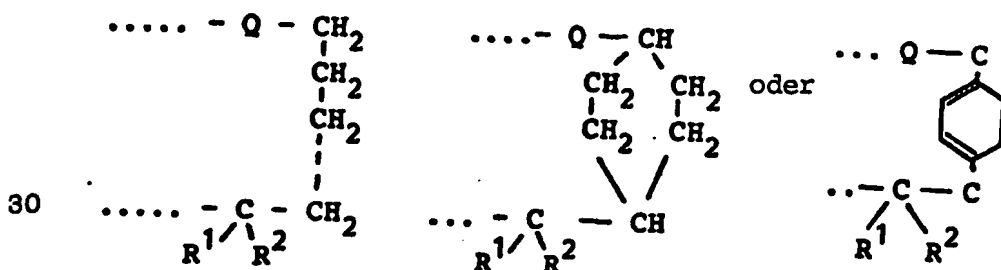
-5-



$$\begin{array}{c} \text{Z} - \text{Q} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}-\text{P} \quad \text{Y} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} - \text{C} - \text{R}^2 \\ | \\ \text{R}^1 \end{array} \quad \dots\dots\dots (1)$$

Y kann eine einfache Bindung zwischen  $\overset{1}{\text{C}}\text{-R}^1$  und Q darstellen, wobei der Ring 5 Elemente bzw.  $\overset{2}{\text{R}}$

25



-6-

- 1 Q stellt eine Gruppe dar, die vom gleichen Typ wie die nachstehende der Formel (1) sein kann, nämlich



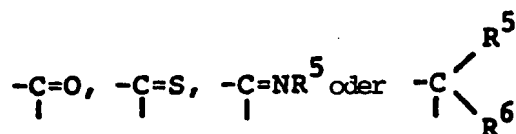
worin  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  der gleichen Definition entsprechen wie  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$ , jedoch von letzteren verschieden sein können.

- 10 Eine andere Form von Q ist ein aliphatischer Zyklus oder Arylzyklus, an dem sich verschiedene Substituenten befinden können, insbesondere solche, die vorstehend angegeben wurden. Ein derartiger Ring kann auch Teil eines Metallo- cens sein.

15

Gemäß einer anderen Ausführungsform stellt Q selbst ein Metallocen dar, beispielsweise Ferrocenyl, Chromocenyl oder ein anderes. Es wird gegebenenfalls aus einer Gruppe

20

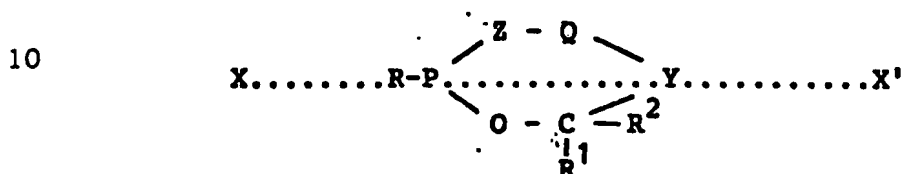


- 25 gebildet, worin  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  wie für die Reste R,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  vorstehend angegeben, definiert sind.

- Es versteht sich, daß sich, je nach der Natur von Z in den neuen erfindungsgemäßen Verbindungen, die Nomenklatur ändert: Wenn Z ein Schwefelatom ist, handelt es sich um ein Oxathia-  
30 phospholan, und wenn Z ein =NH oder ein =NR ist, ist die Verbindung ein Oxazaphospholidin des Typs, die in der FR-Patentanmeldung 81 23153 beschrieben werden. Nichtsdesto- weniger wird aus Gründen der Vereinfachung in der vorliegen- den Beschreibung von cyclischen Phosphoniten gesprochen,  
35 worunter alle der Formel (1) entsprechenden Verbindungen zu verstehen sind.

Wie bereits vorstehend angegeben, besteht ein wichtiges

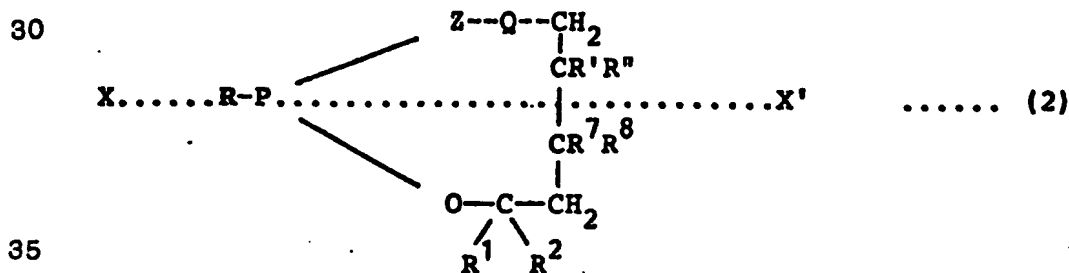
- 1 Charakteristikum der neuen erfindungsgemäßen Verbindungen  
in einer starken Unsymmetrie bzw. Asymmetrie ihrer Mole-  
küle. Quantitativ kann diese Eigenschaften ausgedrückt  
werden durch das Verhältnis zwischen den Molekulargewich-  
5 ten der beiden Teile des Moleküls, die sich auf der einen  
und der anderen Seite einer Ebene X-X' befinden, die durch  
P und die Mitte von Y senkrecht zur Ebene der Formel (1)  
verläuft, was im folgenden dargestellt wird:



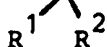
- Somit ist  $M_1$  das Molekulargewicht von -Z-Q-  
15 und  $M_2$  das von  $\text{O}-\underset{\text{R}^1}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{R}^2$ .

- Das bevorzugte Verhältnis von  $M_1 : M_2$  (oder  $M_2 : M_1$ , wenn  
 $M_2 > M_1$ ), ist erfindungsgemäß mindestens gleich 3; es liegt  
20 vorzugsweise bei 3 bis 10 oder bevorzugter bei 3 bis 7.  
Derart ausgeprägte Dissymmetrien bzw. Asymmetrien finden  
sich im Stand der Technik nicht.

- Vorstehend wurde davon ausgegangen, daß Y nur eine einfache  
25 Bindung oder ein einziges substituiertes C ist, wodurch die  
Ebene X-X' verläuft. Im allgemeineren Fall, wenn Y eine  
Kette darstellt, muß dem wie im folgenden Beispiel Rechnung  
getragen werden.

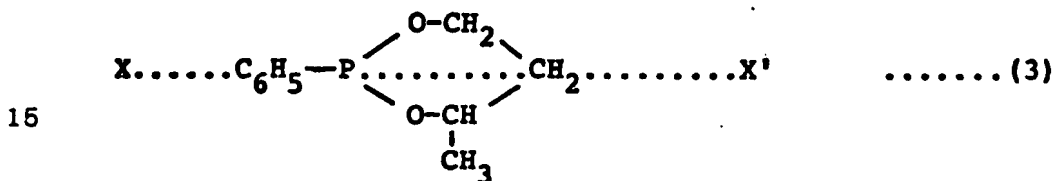


- 1  $M_1$  ist das Molekulargewicht von  $Z-Q-CH_2CR'R''$ ,  
 $M_2$  das von  $O-C-CH_2CR^7R^8$ .



- 5 Vorzugsweise ist das größte Verhältnis,  $M_1 : M_2$  oder  $M_2 : M_1$ , zumindest 3 und insbesondere 3 bis 10.

Es läßt sich feststellen, daß dieses Verhältnis in dem  
 Phosphonit des Standes der Technik ( "The Chemistry Society  
 10 of Japan" - "CHEMISTRY LETTERS", Seiten 913-916, 1983 )  
 wesentlich niedriger war.

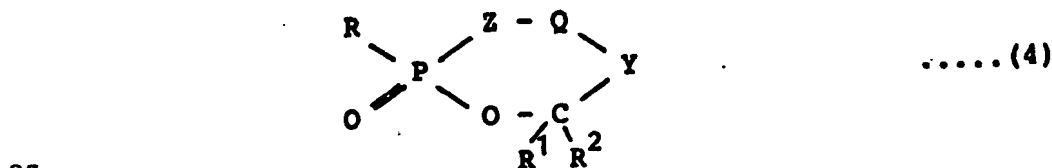


$$M_1 = -O-CH_2- = 30 \quad M_2 = -O-CH-CH_3 = 44$$

$$M_2:M_1 = 44:30 = 1,47$$

- 20 Es zeigt sich in überraschender Weise, daß die Arbuzov-Reaktion, das heißt die Öffnung des Phosphonitzyklus bzw. Phosphonitringes, unter Einwirkung eines Alkylhalogenids wesentlich besser erfolgt, wenn das Phosphonit eine Asymmetrie  
 25 entsprechend den höheren Verhältnissen  $M_2:M_1$  gemäß der Erfindung aufweist.

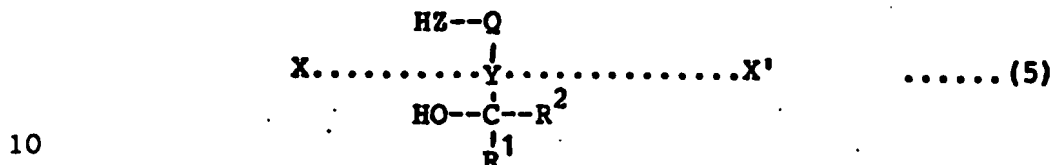
Alles was vorstehend gesagt wurde, bezieht sich auch auf  
 die entsprechenden Oxide der beschriebenen Phosphonite,  
 30 das heißt auf Verbindungen der allgemeinen Formel:



die ebenfalls in den Rahmen der Erfindung fallen.

Die neuen erfindungsgemäßen Verbindungen können hergestellt

- 1 werden ausgehend von einem Dihalogenphosphin, nach einem  
Verfahren, das ein wenig ähnlich dem des Standes der Tech-  
nik ist, das jedoch darin besteht, daß die Verbindung mit  
zwei Gruppen, die mit den Halogenen des Phosphins reagie-  
5 ren, ausgewählt wird unter den speziellen Verbindungen des  
Typs



- worin die Symbole Z, Q, Y, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die gleiche Bedeutung  
wie vorstehend angegeben haben; das bevorzugte Verhältnis  
zwischen den Molekulargewichten der beiden Teile des Mole-  
15 küls, die sich auf der einen und der anderen Seite der  
Ebene XX' befinden, mindestens 3 und insbesondere 3 bis 10  
beträgt. Die besten Werte für dieses Verhältnis liegen bei  
etwa 3 bis 7.

- 20 Wie ersichtlich kann die difunktionelle Verbindung (5) ein  
Diol, Alkohol-phenol, Alkohol-thiol, Alkohol-enol, Alkohol-  
säure oder ein Aminoalkohol sein, was durch die verschiede-  
nen möglichen Funktionen von ZH bedingt wird. Die beiden  
Funktionen OH und ZH können sich in verschiedenen Stellun-  
25 gen zueinander, jedoch insbesondere in α, β, γ, δ, oder  
ε-Stellung, bezogen aufeinander, befinden. Die hier all-  
gemein mit dem Ausdruck Phosphonite bezeichneten Körper  
sind insbesondere Dioxo-, Oxathia-, Oxaza-1,3,2-phospholan ,  
-1,3,2-phosphorinane oder -1,3,2-phosphonane.

- 30 Die Reaktion eines Dihalogenphosphins, beispielsweise eines  
Dichloralkyl- oder -arylphosphins R-PCl<sub>2</sub>, mit einer Verbin-  
dung der Formel (5), ergibt 2HCl pro Mol Phosphin; diese  
Säure wird durch ein neutralisierendes Mittel oder durch  
35 eine geeignete Base entfernt, die dem Reaktionsmedium zu-  
gesetzt wird; dieses umfaßt im allgemeinen ein Lösungsmit-  
tel für die reagierenden Materialien. Vorzugsweise werden  
das Neutralisationsmittel und das Lösungsmittel derart

- 1 ausgewählt, daß das gebildete Halogenid, insbesondere das Chlorid, ausfällt. Die Neutralisation kann mit Hilfe von Aminen, insbesondere tertiären, erfolgen; insbesondere Pyridin, Triethylamin, Tributylamin, usw. sind gut geeignet,
- 5 insbesondere mit Tetrahydrofuran oder Toluol als Lösungsmittel, in denen ihre Hydrochloride unlöslich sind. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird die Base in einem Überschuß von 3 bis 12 %, bezogen auf die stöchiometrisch notwendige Menge, verwendet.
- 10 Die Reaktion kann bei Temperaturen von etwa -5 °C bis +25 °C durchgeführt werden; gemäß einer bevorzugten Ausführungsform arbeitet man bei -3 °C bis +5 °C und insbesondere bei -2 °C bis +4 °C.
- 15 Die neuen cyclischen Phosphonite gemäß der Erfindung sind für verschiedene direkte Anwendungszwecke geeignet, insbesondere als Liganden für Übergangsmetalle; diese komplexbildende Eigenschaft ermöglicht die Verwendung zur selektiven Extraktion von Metallen, oder die Bildung von Metallkomplex-Katalysatoren. Phosphonite dienen auch als Zusätze zu Kunststoffmaterialien, insbesondere zur Stabilisierung und zur Feuerfestigkeit. Es sind auch Pestizide, insbesondere Fungizide, auf der Basis dieser Verbindungen bekannt.
- 20 Wenn der Teil -Q-Y- (Formel 1 oder 4) des Moleküls einem antibiotischen Molekül angehört, weist der Phosphonit verbesserte biozide Eigenschaften auf; dies ist beispielsweise der Fall, wenn das Molekül (5) dem Chloramphenicol angehört. Die Komplexe mit Edelmetallen können aufgrund
- 25 ihrer antiviralen oder antitumoralen Eigenschaften brauchbar sein.

Die neuen Phosphonite weisen außerdem eine indirekte wichtige Brauchbarkeit als Ausgangsmaterialien zur Herstellung

35 anderer phosphorhaltiger Derivate auf, insbesondere von Phosphinaten, Phosphin- und Phosphinamid-oxiden. Sie besitzen den Vorteil einer ausgezeichneten diastereoisomeren Reinheit, wenn sie ausgehend von einer optisch reinen

- 1 difunktionellen Verbindung (Formel 5) hergestellt wurden;  
ihre vorstehend erwähnten Derivate weisen ebenfalls eine  
große optische Reinheit auf. Der Vorteil hiervon liegt auf  
der Hand, insbesondere wenn es sich um die Synthese biolo-  
5 gisch aktiver Produkte handelt.

Somit besteht eine Anwendungsmöglichkeit der cyclischen  
erfindungsgemäßen Phosphonite in ihrer Umwandlung zu  
Phosphinaten durch Einwirkung eines aliphatischen Haloge-  
10 nids oder Arylhalogenids. Aufgrund der vorstehend erwähn-  
ten starken Asymmetrie des Phosphonits ist diese Öffnungs-  
reaktion des phosphorhaltigen Ringes beträchtlich verbes-  
sert. In einer zweiten Stufe gelangt man durch Einwirkung  
eines Organometall-Reagens zu einem Phosphinoxid. Die An-  
15 wendung eines Amids in der zweiten Stufe führt zu einem  
Phosphinamid.

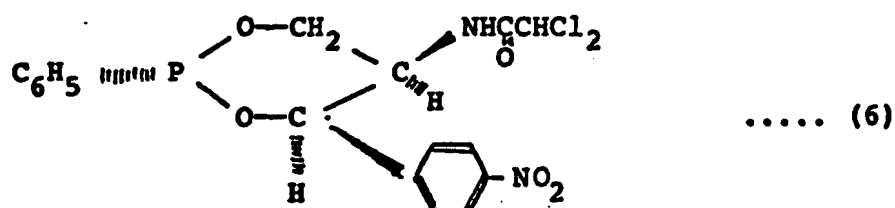
Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfin-  
dung, ohne sie zu beschränken.

20

# Beispiel 1

Herstellung des (-)-5-Dichloracetamido-4-(4-nitrophenyl)-  
2-phenyl-1,3,2(2R,4R,5R)-dioxaphosphorinan-phosphonits

25

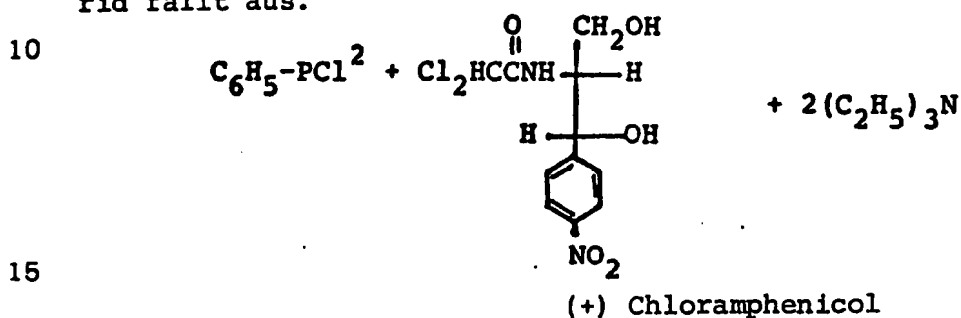


- 30 Dies ist die Verbindung der Formel (1), worin  $R^1$  ein  
p-Nitrophenylrest ist,  $R^2 = H$ , Z O ist, Q  $CH_2$  ist und  
Y  $>CH-NHCOCHCl_2$  ist, d. h. Dichloracetamido. Es handelt  
sich um eine neue Verbindung. Die Asymmetrie bzw. Dissym-  
metrie des Moleküls ist hier durch ein Verhältnis von 5  
35 zwischen dem Molekulargewicht von  $O-CH-C_6H_4NO_2$  und  $O-CH_2$   
charakterisiert.

Die Herstellung erfolgt in einem 1-l-Dreihalskolben,

- 1 ausgerüstet mit einem Rührer und zwei Rohren, die zur Aufnahme und zum Abzug des Spül-Stickstoffs dienen.

0,03 Mol (+)-Chloramphenicol (c = 2, EtOH) werden bei 0 °C  
 5 in 300 ml trockenem THF mit 0,03 Mol Dichlorphenylphosphin unter leichter Argonspülung gelöst. 2,1 Äquivalente Triethylamin (0,062 Mol) werden langsam unter Rühren zugesetzt. Die Reaktion erfolgt sofort und das Triethylaminhydrochlorid fällt aus.



- 20 Nach 1 Stunde unter diesen Bedingungen wird das Gemisch filtriert, die Ausfällung wird mit THF gewaschen und das Lösungsmittel wird verdampft, wodurch man 12,5 g Produkt in der Form eines Pulvers erhält (96 % Ausbeute), das folgende Charakteristika aufweist.

- 25 Pastenartiges Schmelzen ~ 100 °

30

NMR <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> )	Multiplett (3 H)	3,9 ppm
	Singulett (1 H)	4,95 ppm
	Singulett (1 H)	5,2 ppm
	Multiplett (7 H)	7 ppm
	Dublett (2 H)	7,7 ppm

NMR <sup>31</sup>P (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) + 153 ppm

Analyse:

	C%	H%	N%	O%
berechnet	47,57	3,52	6,53	18,6
35 gefunden	47,55	3,95	6,24	18,96

Drehvermögen:  $[\alpha]_D^{20} = -100,2^\circ$  C<sub>20</sub> (THF)

IR  $\bar{\nu}_{\text{MH}} = 3400 \text{ cm}^{-1}$   $\bar{\nu}_{\text{C=O}} = 1695 \text{ cm}^{-1}$   $\bar{\nu}_{\text{NO}_2} = 1520-1345 \text{ cm}^{-1}$

$\bar{\nu}_{\text{POC}} = 1050 \text{ cm}^{-1}$



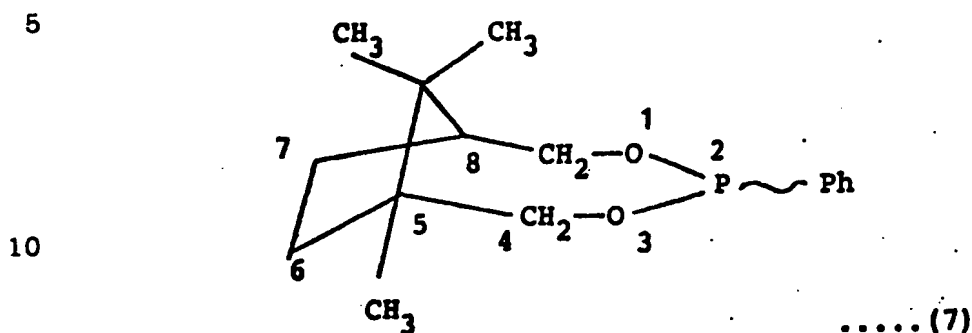
- 1 Brauchbar zur Herstellung von Katalysatoren.

Beispiel 2

- 5 Herstellung von (-)-5-Dichloracetamido-4-(4-nitrophenyl)-2-methyl-1,3,2(2R,4R,5R)-dioxaphosphorinan, ausgehend von einem Phosphonit, analog zu dem des Beispiels 1, jedoch mit einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe anstelle des  $-\text{C}_6\text{H}_5$  am P.
- 10 Es handelt sich ebenfalls um eine neue Verbindung. Sie wird hergestellt ausgehend von Dichlormethylphosphin  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$  (0,085 Mol), 0,085 Mol (+)-Chloramphenicol und 0,18 Mol Triethylamin in 500 ml THF, nach einer Arbeitsweise gleich der des Beispiels 1.
- 15 Nach 1 Stunde Reaktionszeit wird das Triethylaminhydrochlorid abfiltriert und das Lösungsmittel wird verdampft. 29,9 g Dioxaphosphorinan (95 % Ausbeute) erhält man in der Form eines Pulvers.
- 20 Pastenförmiges Schmelzen Fp. 112 °C
- NMR  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
- |                  |          |  |
|------------------|----------|--|
| Dublett (3 H)    | 1,05 ppm | $^2\text{J}_{\text{PH}} = 12\text{Hz}$ |
| Multiplett (3 H) | 3,9 ppm  |  |
| Simplett (1 H)   | 4,9 ppm  |  |
| Singulett (1 H)  | 5,25 ppm |  |
- 25
- |               |         |
|---------------|---------|
| Dublett (2 H) | 7,2 ppm |
| Dublett (2 H) | 8,1 ppm |
- NMR  $^{31}\text{P}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) + 170 ppm
- Analyse:
- |              | C%    | H%   | N%   |
|--------------|-------|------|------|
| 30 berechnet | 39,15 | 3,83 | 7,61 |
| gefunden     | 38,99 | 3,89 | 7,28 |
- Drehvermögen:  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -55,2$  (C = 7,4 THF)
- IR  $\nu_{\text{NH}} = 3400 \text{ cm}^{-1}$   $\bar{\nu}_{\text{CO}} = 1695 \text{ cm}^{-1}$   $\bar{\nu}_{\text{NO}_2} = 1520-1350 \text{ cm}^{-1}$
- 35  $\bar{\nu}_{\text{POC}} = 1050 \text{ cm}^{-1}$

1 Beispiel 3

Herstellung von 5,8-Dimethylmethano-5-methyl-2-phenyl-1,3,2-  
(5R,8S)-dioxaphosphan



Es handelt sich um eine Verbindung der Formel (1), worin Q  
15  $\text{CH}_2$  ist und Y 1,2,2-Trimethyl-1,3-cyclopentylen ist;  $\text{R}^1$   
und  $\text{R}^2$  H sind und Z Sauerstoff ist. Es handelt sich um  
eine neue Verbindung, die in der technischen Literatur  
nicht beschrieben wurde.

20 Die Herstellung erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie  
im Beispiel 1, unter Verwendung von 10 g (0,058 Mol) (+)-  
1,2,2-Trimethyl-bis(hydroxymethyl)-cyclopentan, 10,38 g  
(0,058 Mol) Dichlorphenylphosphin pro 250 ml THF.

25 Nach dem Abfiltrieren des Triethylaminhydrochlorids und  
Verdampfen des Lösungsmittels erhält man das Dioxaphospho-  
nan in Form eines dichten farblosen Öles.

30

NMR $^1\text{H}$ $\text{C}_6\text{D}_6$	Singulett	(3 H)	0,75 ppm
	Singulett	(6 H)	1,05 ppm
	Multiplett	(4 H)	1,35 ppm
	Multiplett	(4 H)	3,85 ppm
	Multiplett	(3 H)	7,15 ppm
	Multiplett	(2 H)	7,8 ppm

35 NMR  $^{31}\text{P}$   $\text{C}_6\text{D}_6$  + 153 ppm

1 Beispiel 4

Herstellung des Phosphonitoxids:

- 5 (+)-5-Dichloracetamido-4-(4-nitrophenyl)-2-oxo-1,3,2(2S,4R,5R)-dioxaphosphorinan, entsprechend der Formel (4), die vorstehend angegeben wurde, worin die Symbole Q, Y, Z und R bis R<sup>2</sup> gleich wie in der Formel (6) des Beispiels 1 sind.
- 10 Diese Verbindung erhält man durch Oxidation der Verbindung (6) an der Luft. Sie ist neu und wurde in der technischen Literatur bisher nicht angegeben.

3 g des Dioxaphosphorinans (6) von Beispiel 1 werden in  
15 50 ml Toluol suspendiert und an der Luft 48 Stunden bei 60° erwärmt. Nach dem Abkühlen gewinnt man 2,5 g unlösliches Material und nimmt in der Wärme mit 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf. Nach dem Abfiltrieren der unlöslichen Anteile scheiden sich langsam Kristalle des Produkts (7) ab, das sich in  
20 einer Ausbeute von 20 % gebildet hat.  
Fusion = 178°

NMR <sup>1</sup>H (DMSO)

	Multiplett (3 H)	4,5 ppm
	Singulett (1 H)	5,25 ppm
25	Singulett (1 H)	6,5 ppm
	Multiplett (7 H)	7,5-8 ppm
	Dublett (2 H)	8,2 ppm

NMR <sup>31</sup>P ± 28 ppm (CDCl<sub>3</sub>)

Analyse C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>P

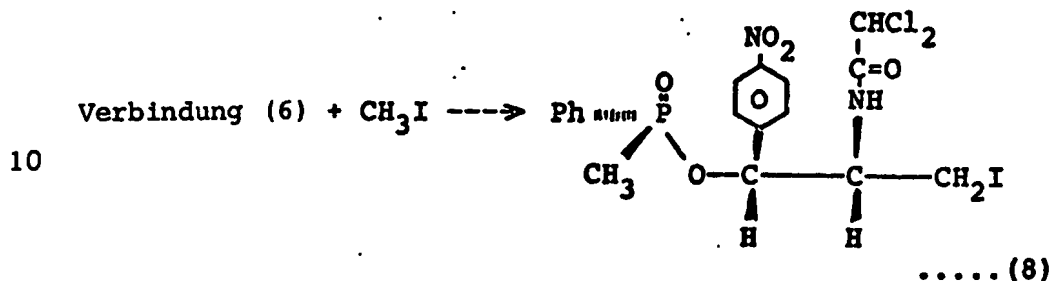
30		C%	H%	O%	N%	Cl%	P%
	berechnet	45,84	3,37	21,57	6,29	15,96	6,97
	gefunden	45,16	3,83	(21,77)	6,28	15,99	6,62

Drehvermögen:  $[\alpha]_D^{20} = +21,7^\circ$  c = 4 (CH<sub>3</sub>OH)

IR : (KBr)  $\bar{\nu}_{CO} = 1670 \text{ cm}^{-1}$   $\bar{\nu}_{NH} = 3300 \text{ cm}^{-1}$   
35  $\bar{\nu}_{NO_2} = 1510-1350 \text{ cm}^{-1}$   $\bar{\nu}_{PO} = 1220 \text{ cm}^{-1}$

1 Beispiel 5

Verwendung des Phosphonits von Beispiel 1 zur Herstellung  
von (-)-2-Dichloracetamido-3-jod-1-(4-nitrophenyl)-n-propyl

5  $(R_p, 1 R, 2 S)$ -methylphenylphosphinat

15 Diese Verbindung erhält man durch Einwirken von Methyljodid  
auf das Dioxaphosphorinan (6) des Beispiels 1. Es handelt  
sich um ein neues Phosphinat, das bisher in der Literatur  
nicht erwähnt wurde.

Die Herstellung wurde nach drei Verfahrensweisen durchgeführt.

20

(a) 30 ml vorher über basisches 48 Stunden bei 140 ° akti-  
viertes Aluminiumoxid filtriertes Methyljodid werden zu  
5 g Dioxaphosphorinan (6) in einem Kolben von 250 ml gefügt.  
Das Gefäß wird mit Argon gefüllt, verschlossen und 3 Stun-  
den bei 60 ° gehalten. Überschüssiges Halogenid wird ver-  
dampft, was 6,6 g Phosphinat in der Form eines rötlichen  
Schaumes ergibt.

25

(b) In einem 250-ml-Kolben werden zu 5 g Dioxaphosphorinan  
30 (6), suspendiert in 30 ml Benzol, 20 ml über aktivem Alu-  
miniumoxid gereinigtes Methyljodid gefügt. Das Gefäß wird  
mit Argon gefüllt, verschlossen und 3 Stunden bei 60 °  
gehalten. Durch Verdampfen des Lösungsmittels erhält man  
6,5 g Phosphinat als rötlichen Schaum.

35

(c) Nach einer Arbeitsweise gleich der von (a) erfolgt die  
Reaktion während 48 Stunden bei Umgebungstemperatur. Nach  
dem Verdampfen des Halogenids erhält man 6,5 g Phosphinat

1 in der Form eines orange-gelben Schaumes.

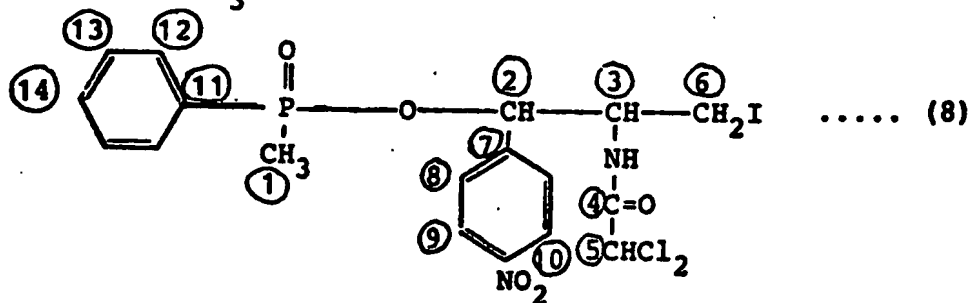
Die NMR  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$  Untersuchung sowie die CCM-Chromatographie und HPLC zeigen eine ausgezeichnete chemische Reinheit von 5 mehr als 95 % und ein Diastereoisomeres von etwa 100 % des nach den drei Verfahrensweisen (a), (b) und (c) erhaltenen Phosphinats.

Pastenförmiges Schmelzen = 95 - 100 °

10 NMR  $^1\text{H}$   $\text{CDCl}_3$  Dublett (3 H) 1,9 ppm  $^2J_{\text{PH}} = 14 \text{ Hz}$   
 Dublett verdoppelt (1 H) 3 ppm  
 Dublett verdoppelt (1 H) 3,6 ppm  
 Massiv (1 H) 4,35 ppm  
 15 Dublett verdoppelt (1 H) 5,6 ppm  
 Singulett (1 H) 6,35 ppm  
 Multiplett (7 H) 7,2-7,8 ppm  
 Dublett (2 H) 8,2 ppm

NMR  $^{31}\text{P}$  + 46 ppm ( $\text{CDCl}_3$ )

20 NMR  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



vergleiche Analyse am Ende der Beispiele

30 1 15,45 ppm  $^1J_{\text{cp}} = 102,5 \text{ Hz}$   
 2 66,21 ppm  
 3 54,49 ppm  $^3J_{\text{cp}} = 3,7 \text{ Hz}$   
 35 4 164,54 ppm  
 5 76,44 ppm  $^2J_{\text{cp}} = 6,1 \text{ Hz}$   
 6 5,81 ppm  
 7 142,88 ppm  $^3J_{\text{cp}} = 3,6 \text{ Hz}$   
 8 128,07 ppm

1 9 123,71 ppm

10 148,12 ppm

11 129,7 ppm

$^1J_{CP} = 125 \text{ Hz}$

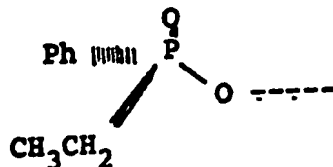
5 12 130,9 ppm

$^2J_{CP} = 9 \text{ Hz}$

13 128,49 ppm

$^3J_{CP} = 12,2 \text{ Hz}$

14 132,86 ppm

Drehvermögen:  $[\alpha]_D^{20} = -19,6^\circ$   $c = 9,2$  (CH<sub>3</sub>OH)10 IR : (KBr)  $\bar{\nu}_{CO} : 1690 \text{ cm}^{-1}$   $\bar{\nu}_{NO_2} : 1520 - 1345 \text{ cm}^{-1}$   
 $\bar{\nu}_{P=O} : 1200 \text{ cm}^{-1}$   $\bar{\nu}_{POC} : 1030 \text{ cm}^{-1}$ 15 Beispiel 6Herstellung von 2-Dichloracetamido-3-jod-1-(4-nitrophenyl)-  
n-propyl(R<sub>P</sub>, 1 S, 2 S)-ethylphenylphosphinat20 Diese neue Verbindung ist ein Homologes der Verbindung (8)  
des Beispiels 5 mit CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>- anstelle von CH<sub>3</sub>- am Phosphor.

25

Man erhält sie durch Einwirken von gereinigtem Ethyljodid auf das Dioxaphosphorinan (6) des Beispiels 1. Die Arbeitsweise ist analog zu der des Beispiel 6 unter Ersatz des Methyljodids durch Ethyljodid. Das Rohprodukt liegt in der Form eines gelben Pulvers vor und enthält das gewünschte Phosphinat in ausgezeichneter chemischer Reinheit von mehr als 95 % und einer Diastereoisomeren-Reinheit von etwa 100 %.

35 Pastenförmiges Schmelzen  $\sim 80 - 85^\circ$ .

Die folgenden Charakteristika erhält man nach Reinigung einer Probe durch Chromatographie an einer

1 Siliziumoxidplatte Merck Art. 5637 (Ether -8-aceton-2)

$R_F$  0,7.

NMR  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) + 50 ppm

5 Analyse  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}_2\text{IP}$

	C%	H%	N%
berechnet	38,99	3,45	4,78
gefunden	38,66	3,68	4,73

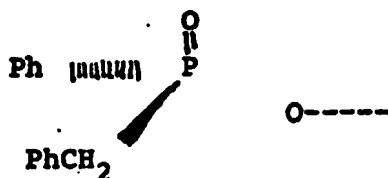
IR : (KBr)  $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$  1690  $\text{cm}^{-1}$   $\bar{\nu}_{\text{P=O}}$  : 1200  $\text{cm}^{-1}$

10  $\bar{\nu}_{\text{P-O-C}}$  : 1030  $\text{cm}^{-1}$   $\bar{\nu}_{\text{NO}_2}$  : 1520-1345  $\text{cm}^{-1}$

### Beispiel 7

Herstellung von (-)-3-Brom-2-dichloracetamido-1-(4-nitro-  
15 phenyl)-n-propyl( $R_p$ , 1 S, 2 S)-benzylphenylphosphinat

In gleicher Weise wie in Beispiel 6 stellt man das neue  
Phosphinat her, das ein Homologes der vorstehenden ist,  
und eine Phenylgruppe und einen Benzylrest am Phosphor  
20 trägt.



25

Man erhält es durch Einwirken von Benzylbromid auf das im  
Beispiel 1 beschriebene Dioxaphosphorinan (6).

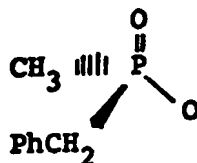
Die Herstellung erfolgt nach einer Arbeitsweise gleich der  
30 des Beispiels 5(a), wobei das Methyljodid durch Benzylbro-  
mid ersetzt wird. Nach 6-stündiger Reaktion wird das über-  
schüssige Halogenid durch Destillation im Hochvakuum ent-  
fernt. Das Produkt liegt in Form einer schwammartigen Mas-  
se mit pastenförmigem Schmelzen vor, die eine ausgezeich-  
35 nete chemische und diastereoisomere Reinheit aufweist.  
 $F \approx 90^\circ$ .

- 1 NMR  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Dublett verdoppelt (1 H) 2,95 ppm  $^2J_{\text{PH}} = 18 \text{ Hz}$   
 Dublett (2 H) 3,45 ppm  
 Dublett verdoppelt (1 H) 3,6 ppm  
 Massiv (1 H) 4,5 ppm
- 5 Duplett verdoppelt (1 H) 5,55 ppm  
 Singulett (1 H) 6,1 ppm  
 Multiplett (12 H) 7,1-7,7 ppm  
 Dublett (2 H) 8,15 ppm
- 10 NMR  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) + 42,7 ppm  
 Drehvermögen:  $[\alpha]_D^{20} = -6,45^\circ$   $c = 15$  ( $\text{CHCl}_3$ )

Beispiel 8

- 15 Herstellung von (-)-3-Brom-2-dichloracetamido-1-(4-nitrophenyl)-n-propyl( $\text{S}_\text{P}$ , 1 S, 2-S)-benzylmethylphosphinat

Diese Verbindung ist ein Homologes des Phosphinats (8) von  
 Beispiel 5 mit einem Benzylrest anstelle des Phenylrests  
 am P und einem Br anstelle des I am Ende der Kette. Seine  
 20 Konfiguration am P ist:



25

Man erhält es durch Einwirken von Benzylbromid auf das im  
 Beispiel 2 beschriebene Dioxaphosphorinan. Das Produkt  
 liegt in der Form eines Schaumes mit pastenförmigem Schmel-  
 30 zen vor.  $\text{Fp} = 80-85^\circ$

NMR  $^{31}\text{P}$   $\text{CDCl}_3$  + 52,5 ppm

IR (KBr):  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$  : 1695  $\text{cm}^{-1}$   $\bar{\nu}_{\text{NO}_2}$  : 1520-1350  $\text{cm}^{-1}$   
 $\bar{\nu}_{\text{P=O}}$  : 1200  $\text{cm}^{-1}$   $\bar{\nu}_{\text{POC}}$  : 1030  $\text{cm}^{-1}$

35 Analyse

	C%	H%	N%	Cl%	P%
berechnet	42,4	3,74	5,20	13,17	5,76
gefunden	42,7	3,97	5,20	13,17	5,76

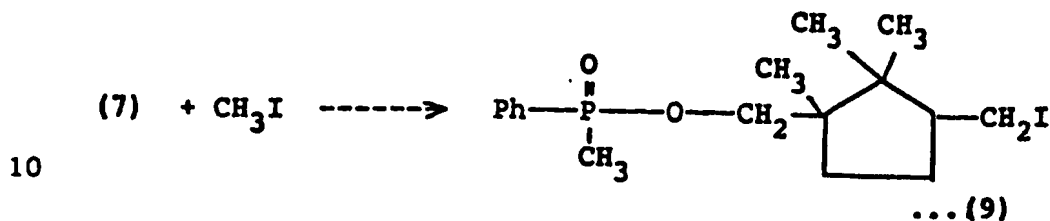
Drehvermögen:  $[\alpha]_D^{20} = -4,3^\circ$   $c = 6$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )



1 Beispiel 9

Anwendung des Phosphonits (7) zur Herstellung von 3-Jod-  
methyl-1,2,2-trimethyl-1-cyclopentyl7-methylphenylphosphi-

5 nat



Die Herstellung dieses neuen Phosphinats (9) erfolgt durch  
Reaktion des Dioxaphosphonans (7) von Beispiel 3 mit dem  
über Aluminiumoxid gereinigten Methyljodid nach einer  
16 Arbeitsweise gleich der des Beispiels 5(a). Nach dem Ver-  
dampfen des überschüssigen Methyljodids erhält man das  
Phosphinat in der Form eines dicken farblosen Öls.

20	NMR <sup>1</sup> H CDCl <sub>3</sub>	Dublett	(3 H)	0,75 ppm
		Dublett	(3 H)	0,95-1,10 ppm
		Singulett	(3 H)	1 ppm
		Massiv		1,45 ppm
		Dublett	(3 H)	1,7 ppm
25				<sup>2</sup> J <sub>PH</sub> = 14 Hz
		Massiv		2,25 ppm
		Multiplett		2,8-4,2 ppm
		Multiplett	(5H)	7,45-8,05 ppm
30	NMR <sup>31</sup> P = + 39 ppm (CDCl <sub>3</sub> )			
	IR : $\bar{\nu}_{P=O}$ : 1220 cm <sup>-1</sup> (vgl. Analyse am Ende der Bsp.)			
	$\bar{\nu}_{POC}$ : 1020 cm <sup>-1</sup>			
	Drehvermögen: $[\alpha]_D^{20} = + 42^\circ$ c = 5 (CH <sub>3</sub> OH)			

35

1 Beispiel 10

Herstellung von 3-Jodmethyl-1,2,2-trimethyl-1-cyclophenyl-7-methyl-benzylphenylphosphinat

5

Diese neue Verbindung unterscheidet sich von der vorstehenden Verbindung (9) durch einen Benzylrest anstelle des Methylrests am P und durch Br anstelle von I am Ende der Kette.

10

Die Herstellung erfolgt nach folgender Arbeitsweise: 18 g Dioxaphosphan (7), 75 ml über Aluminiumoxid gereinigtes Benzylbromid, werden in 100 ml Cyclohexan 12 Stunden auf 60° in einem 500-ml-Gefäß unter einer Argonatmosphäre

15 gehalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels und des überschüssigen Bromids durch Destillation im Vakuum erhält man 30 g des neuen Phosphinats in der Form eines dicken farblosen Öls.

20	NMR $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	Multiplett (3 H)	0,7 ppm
		Singulett (6 H)	1 ppm
		Multiplett (4 H)	1,4 ppm
		Multiplett (1 H)	2,25 ppm
		Dublett (2 H)	3,35 ppm
25			$(^2J_{\text{PH}} = 18 \text{ Hz})$
		Multiplett (4 H)	3,6-4 ppm
		Multiplett (10 H)	7,1 à 7,9 ppm

NMR  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) + 37,3 ppm

30 IR :  $\bar{\nu}_{\text{P=O}}$  : 1200  $\text{cm}^{-1}$   $\bar{\nu}_{\text{POC}}$  : 1000  $\text{cm}^{-1}$

35

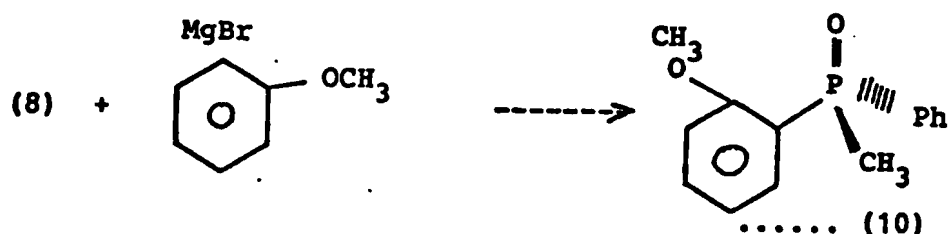
1 Beispiel 11

Anwendung eines Phosphinats zur Herstellung des o-Anisyl-methylphenylphosphinoxids

5

Zuerst wird das Phosphonit (6) des Beispiels 1 mit einem Alkylhalogenid oder Arylhalogenid wie in Beispiel 5 behandelt; anschließend wird das erhaltene Produkt (8) mit einem Organometallderivat wie folgt umgesetzt:

10



15

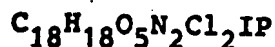
Der Körper (10) ist der Vorläufer der für das tertiäre Diphosphin diPAMP beschrieben wird, das als Ligand für den Katalysator für die industrielle Herstellung von L-Dopa verwendet wird (US-PS 4 008 281 (1975) Monsanto). Man erhält es mit der Konfiguration R(+) durch Reaktion von (8) mit einem Überschuß von o-Anisylmagnesiumbromid nach einer üblichen Verfahrensweise (J. Amer. Chem. Soc. 90, 4842, 1968) in Toluol unter Rückfluß.

25

Erfindungsgemäß kann im Gegensatz dazu die gleiche Verbindung R(+) erhalten werden durch Reaktion von (8) während 2 Stunden mit Lithium-o-anisyl in THF bei -78°.

Analyse von Beispiel 5

30

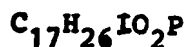


M = 571

	C	H	N	Cl	P
berechnet	37,85	3,18	4,9	12,41	5,40
gefunden	38,05	3,23	4,68	12,08	5,11

Analyse von Beispiel 9

35



M = 420

	C	H	I	O	P
berechnet	48,58	6,26	30,23	7,62	7,38
gefunden	48,68	6,37	30,73	7,52	7,24